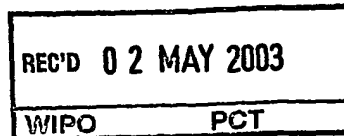


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 01 772.7

**Anmeldetag:**

18. Januar 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:**Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amor-  
phem Silicium**IPC:**

C 01 B 33/021

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

AMUNKE

Prof. Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Düsseldorf, 17. Januar 2002

10

## Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium beschrieben, bei dem  $\text{SiO}_2$  oder Silikate mit Fluorwasserstoff zu  $\text{SiF}_4$  umgesetzt werden. Das erhaltene  $\text{SiF}_4$  wird mit einem Alkalimetall zu Si und AF reduziert. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem wenig bzw. gar keine Nebenprodukte anfallen und die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Prof. Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17. Januar 2002

10

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium mit den folgenden Schritten:

15

a. Umsetzen von  $\text{SiO}_2$  oder Silikaten mit Fluorwasserstoff (HF) oder einem Alkalimetallfluorid (AF) und Schwefelsäure zu  $\text{SiF}_4$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ ;

20

b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen  $\text{SiF}_4$  mit einem Alkalimetall (A) zu Si und AF;

25

c. Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF mit Schwefelsäure zu HF und  $\text{A}_2\text{SO}_4$ ;

d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt a. zur Gewinnung von  $\text{SiF}_4$ ;

30

e. Umsetzen des gemäß Schritt c. erhaltenen  $\text{A}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{ACl}$  und Erdalkalimetallsulfat und Gewinnen von A

aus  $\text{ACl}$ , das als Alkalimetall (A) in Schritt b. eingesetzt wird, sowie von Schwefelsäure aus dem Erdalkalimetallsulfat, die in Schritt c. eingesetzt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das gemäß Schritt a. erzeugte Wasser elektrolytisch in  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  aufspaltet.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den gewonnenen  $\text{H}_2$  zur Herstellung von  $\text{HCl}$  (Chlorwasserstoff) einsetzt, der mit einem Erdalkalimetall-oxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen  $\text{A}_2\text{SO}_4$  zur  $\text{ACl}$ -Gewinnung verwendet wird.

15

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Schritt c. verwendete Schwefelsäure durch Umsetzung des gemäß Schritt e. erhaltenen  $\text{A}_2\text{SO}_4$  mit einem Erdalkalimetallchlorid zu einem Erdalkalimetallsulfat und Aufspalten des Erdalkalimetallsulfates in ein Erdalkalimetall-oxid und  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  sowie Umsetzung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  mit Wasser herstellt.

20

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetall Calcium ist.

30

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das gemäß Schritt e. erhaltene  $\text{A}_2\text{SO}_4$  mit einem Erdalkalimetallchlorid zu einem

4

10000003

Erdalkalimetallsulfat umgesetzt und das bei dieser Reaktion entstandene Alkalichlorid einer Chlor-Alkali-Elektrolyse zum Erhalt des Alkalimetalls (A) und von Chlor unterzieht.

5

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetall Natrium eingesetzt wird.

10

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Erdalkalimetallsulfat zum Erdalkalimetalloxid umsetzt und das erhaltene Erdalkalimetalloxid mit HCl unter Freisetzung von  $H_2O$  zum Erdalkalichlorid reagieren läßt, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen  $A_2SO_4$  umgesetzt wird.

15

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es gemäß dem in Darstellung A gezeigten Gesamtprozeß abläuft.

20

10102  
Prof. Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5    Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17. Januar 2002

# Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium.

Es ist bekannt, Silicium durch Metallothermie, d. h. durch  
15    Reduktion des Dioxids (oder von Si-Halogeniden) mit Magnesium oder Aluminium, herzustellen. In der Technik reduziert man Quarz oder Quarzite mit Hilfe von Kohle in elektrischen Lichtbogenöfen. Reines Silicium wird nach Reduktion von  
20    Chlorsilanen mittels  $H_2$  u. a. durch Zonenschmelzen oder verschiedene Verfahren der Einkristall-Züchtung erhalten. Ferner ist die Herstellung von elementarem Silicium durch Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit metallischem Kalium bekannt.

25    In der deutschen Patentanmeldung 101 21 477.4 wurde bereits die Umsetzung von  $SiO_2$  und/oder Silikaten einschließlich Fluorosilikaten mit Flussäure zu  $SiF_4$  und hieraus die Gewinnung von Si vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren können sämtliche  $SiO_2$ -Quellen eingesetzt werden, wobei die Verunreinigungen nicht stören, da eine „Selbstreinigung“ durch  
30     $SiF_4$ -Kondensation stattfindet. Aus dem gewonnenen  $SiF_4$  kann

1001025  
Si vorzugsweise thermolytisch, katalytisch oder durch Metallreduktion zu Si umgesetzt werden.

5 Ferner wird in dieser Veröffentlichung die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  und/oder Silikaten mit Kohlenstoff zu Si und die elektrolytische Umsetzung von  $\text{SiO}_2$  und/oder Silikaten zur Gewinnung von Si vorgeschlagen.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium anzugeben, das einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem möglichst wenig Nebenprodukte anfallen und bei dem die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten gelöst:

- 20 a. Umsetzen von  $\text{SiO}_2$  oder Silikaten mit Fluorwasserstoff (HF) oder einem Alkalimetallfluorid (AF) und Schwefelsäure zu  $\text{SiF}_4$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 25 b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen  $\text{SiF}_4$  mit einem Alkalimetall (A) zu Si und AF;
- c. Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF mit Schwefelsäure zu HF und  $\text{A}_2\text{SO}_4$ ;
- 30 d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt a. zur Gewinnung von  $\text{SiF}_4$ ; und

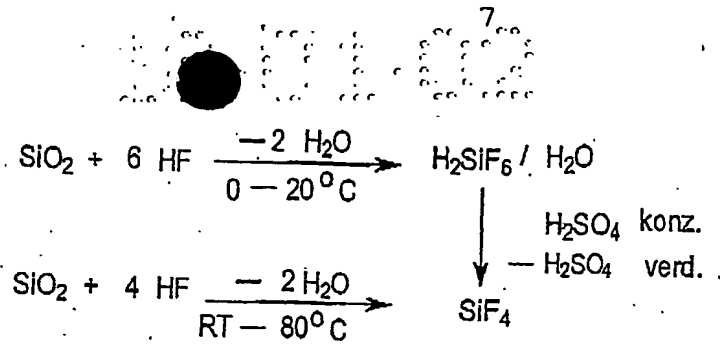
6

e. Umsetzen des gemäß Schritt c. erhaltenen  $A_2SO_4$  zu  $ACl$  und Erdalkalimetallsulfat und Gewinnen von A aus  $ACl$ , das als Alkalimetall (A) in Schritt b. eingesetzt wird, sowie von Schwefelsäure aus dem Erdalkalimetallsulfat, die in Schritt c. eingesetzt wird.

Man erkennt ohne weiteres, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die für die Umsetzung von  $SiO_2$  zu Si benötigten Substanzen Fluorwasserstoff (HF) und Alkalimetall (A) sowie die zum Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF benötigte Schwefelsäure aus den Edukten des Verfahrens selbst gewonnen werden. Es liegt somit ein in sich geschlossener Produktionsprozeß (Kreislauf) vor, bei dem (eine weitere Aufarbeitung von entstehenden Nebenprodukten gemäß speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorausgesetzt) keine Nebenprodukte anfallen und sämtliche Edukte im Recyclingverfahren zurückgewonnen werden, wenn man quantitative Ausbeuten der einzelnen Reaktionen voraussetzt und Aufarbeitungsverluste nicht berücksichtigt.

Das für die Herstellung von Si benötigte Basismaterial  $SiO_2$  (Siliciumdioxid) kann aus auf der Erde vorhandenen  $SiO_2$ -Quellen (insbesondere Wüstensand, Meersand) bereitgestellt werden. Dieser Sand, der weitgehend aus  $SiO_2$  besteht, wird gemäß der 1. Alternative direkt mit Fluorwasserstoff (HF) (extern) umgesetzt, wobei  $SiF_4$  (Siliciumtetrafluorid) durch Zusatz von Schwefelsäure zur entstehenden Hexafluorokieselsäure ( $H_2SiF_6$ ) ausgetrieben wird.





5

SiO<sub>2</sub> wird mit HF gemischt, und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird unter Rühren eingetropft. Je nach Zugabegeschwindigkeit entsteht zwischen 0°C und Raumtemperatur SiF<sub>4</sub>. Durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 80°C wird der SiF<sub>4</sub>-Austrieb aus einem Vorratsgefäß vervollständigt. Das gewonnene SiF<sub>4</sub> fällt als farbloses Gas an, das durch Umkondensation oberhalb seines Sublimationspunktes (-95,5°C) weiter aufgereinigt werden kann. Alle die sich aus den Verunreinigungen des Sandes (SiO<sub>2</sub>) ergebenden Alkali-, Erdalkali-, Al-Fluoride u.a. bleiben als feste Produkte der HF-Umsetzung zurück bzw. reagieren mit zugesetzter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu den Sulfaten und können als Feststoffe abgetrennt werden (können nach Aufarbeitung produktspezifischen Verwendungen zugeführt werden).

Bei der 2. Alternative wird Sand (SiO<sub>2</sub>) mit Alkalimetallfluorid (AF), vorzugsweise Natriumfluorid, gemischt, und es wird Schwefelsäure zugetropft (in situ-Verfahren). Dabei entsteht der HF in situ und reagiert mit dem SiO<sub>2</sub> sofort zum SiF<sub>4</sub> und Alkalimetallsulfat, vorzugsweise Natriumsulfat, ab.

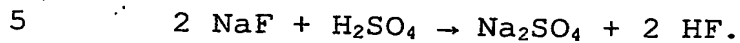
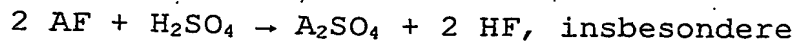
In Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gewonnene SiF<sub>4</sub> nach „Selbstreinigung“ in einem Reaktor (Drehreaktor, Dünnschichtverdampfer, Gegenstromverfahren) mit blankem Alkalimetall (A), vorzugsweise mit Natrium, oder mit Alkalimetalldampf (vorzugsweise Natriumdampf) unter

Sauerstoffausschluß und Wasserausschluß zur Reaktion gebracht (mitunter unter Flammenerscheinung). Dabei wählt man je nach Ansatzgrößen folgende Bedingungen:

- 5 Für kleinere Ansätze in einer Flüssig/Gas-Reaktion (flüssiges Natrium, gasförmiges  $\text{SiF}_4$ ) Drücke zwischen 350 und 760 Torr bei Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 250°C. Dabei steigt die Reaktionstemperatur auf ca. 900°C an. Technische Anlagen werden zwischen 500 und 1000°C (Dampf/Dampf-Reaktion) gefahren. Dabei entstehen graubraunes, fein pulverisiertes amorphes Silicium und Natriumfluorid. Durch
- 10 Aufschmelzen der Reaktionsmischung auf ca. 1000°C (Smp.  $\text{NaF}$  993°C) und Abpressen bzw. Zentrifugieren von geschmolzenem Natriumfluorid oder Auswaschen mit Wasser werden das Alkali-
- 15 lifluorid (Natriumfluorid, stark wasserlöslich) und das Si-Pulver (nicht wasserlöslich) getrennt, ggf. wird auch leicht sauer aufgearbeitet. Von der Lösung wird Wasser abdestilliert (oder unter Vakuum abkondensiert), und es bleibt festes Alkalimetallfluorid (Natriumfluorid) zurück.
- 20 Das Si-Pulver wird getrocknet und der weiteren Verwendung zugeführt, je nach Verwendungszweck ggf. weiter aufgereinigt.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird des weiteren das
- 25 gemäß Schritt b. gewonnene AF, vorzugsweise  $\text{NaF}$ , mit Schwefelsäure zu  $\text{HF}$  und  $\text{A}_2\text{SO}_4$ , vorzugsweise Natriumsulfat, aufgespalten. Der bei diesem Verfahren gewonnene  $\text{HF}$  wird wieder in den Kreislauf eingebracht und in Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung von  $\text{SiF}_4$  eingesetzt.
  - 30

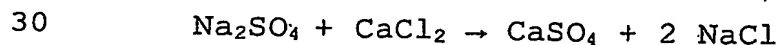
Somit wird aus dem Alkalimetallfluorid durch Umsetzung mit Schwefelsäure der Fluorwasserstoff zurückgewonnen:



Dazu wird festes Alkalimetallfluorid vorgelegt, und es wird konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren zugetropft. Dabei entweicht gasförmiger HF und wird über einen Kühler auskondensiert. Festes Alkalimetallsulfat bleibt zurück, und HF wird wieder in den Kreislauf eingebracht.

In Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gemäß Schritt c. erhaltene  $\text{A}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{ACl}$  und Erdalkalimetallsulfat umgesetzt, wobei dies vorzugsweise mit Hilfe eines Erdalkalimetallchlorides geschieht. Aus dem gewonnenen  $\text{ACl}$  wird A, vorzugsweise Na, erhalten, das als Alkalimetall (A) in Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Ferner wird aus dem Erdalkalimetallsulfat Schwefelsäure gewonnen, die in Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Dieser Verfahrensteil wird später im einzelnen erläutert.

Vorzugsweise wird das gebildete Alkalimetallsulfat als wässrige Lösung mit wässriger Calciumchloridlösung umgesetzt. Schwer lösliches Calciumsulfat (Gips) fällt aus, und Kochsalz bleibt in Lösung. Insbesondere findet folgende Reaktion statt:

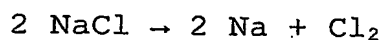


100102 10°

Feststoff und Lösung werden durch Filtration voneinander getrennt.

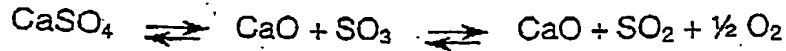
Vorzugsweise wird das gemäß Schritt a. des erfindungsgemä-  
5 Ben Verfahrens erzeugte Wasser elektrolytisch in  $O_2$  und  $H_2$   
aufgespalten, und der gewonnene  $H_2$  wird zur Herstellung von  
 $HCl$  (Chlorwasserstoff) eingesetzt, der mit einem Erdalkali-  
metalloxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das  
mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen  $A_2SO_4$  zur  $ACl$ -Gewinnung  
10 verwendet wird.

Das erhaltene  $ACl$ , vorzugsweise  $NaCl$  (Kochsalzlösung), wird  
durch Destillation/Kondensation von Wasser befreit, und fe-  
stes  $ACl$ , insbesondere  $NaCl$ , wird in der Schmelze der her-  
15 kömmlichen Chlor-Alkali-Elektrolyse unterzogen:

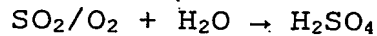


Damit wird das Alkalimetall (Natrium) für die  $SiF_4$ -  
20 Reduktion gemäß Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens  
wieder in den Kreislauf eingebracht.

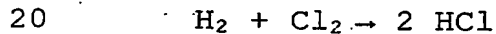
Die gemäß Schritt c. des erfindungsgemäßen Verfahrens ver-  
wendete Schwefelsäure wird vorzugsweise durch Umsetzung des  
25 gemäß Schritt e. erhaltenen  $A_2SO_4$  mit einem Erdalkalichlo-  
rid gewonnen, und das Erdalkalimetallsulfat wird in  $SO_2$  und  
 $O_2$  aufgespalten, und diese beiden Bestandteile werden mit  
Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt. Wie erwähnt, wird vor-  
zugsweise Calcium als Erdalkalimetall verwendet. Dabei wird  
30 Calciumsulfat bei Temperaturen oberhalb  $800^\circ C$  in  $Ca$ -Oxid  
und  $SO_3$  bzw.  $SO_2/O_2$  zersetzt:



Die Mischung  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  wird nach dem Bleikammer- oder Kontakt-  
 5 verfahren in herkömmlicher Technologie zur Schwefelsäure  
 aufgearbeitet:



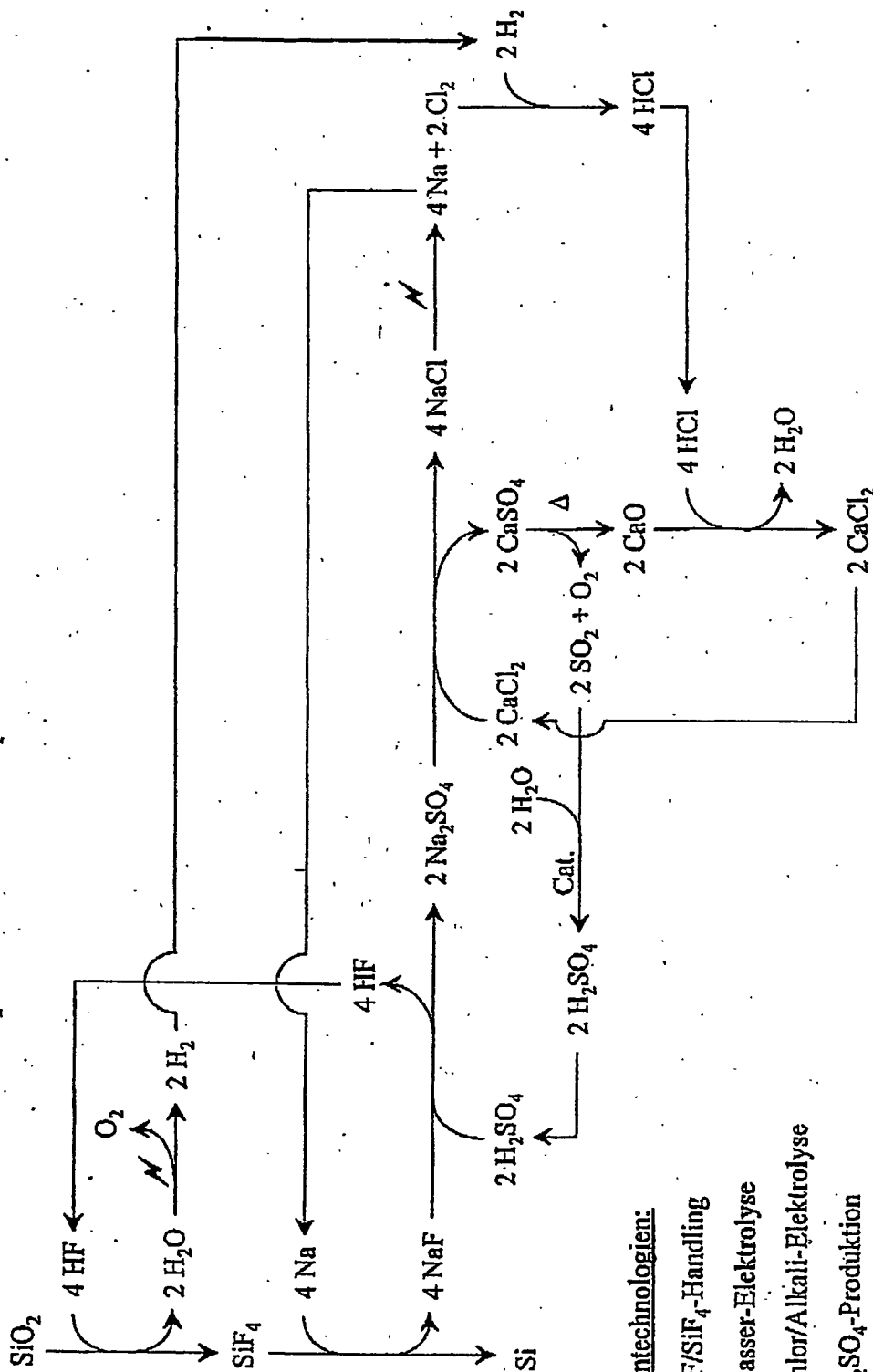
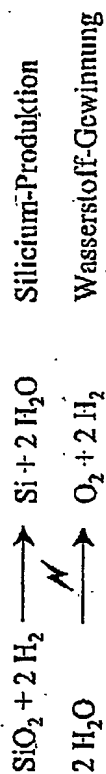
10 Das vorstehend erhaltene Erdalkalimetalloxid bzw. -hydro-  
 xid, insbesondere Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid, wird  
 mit wäßriger Salzsäurelösung zum Erdalkalimetallchlorid,  
 insbesondere Calciumchlorid, umgesetzt. Das Erdalkalime-  
 tallchlorid wird dann in der vorstehend beschriebenen Weise  
 15 wieder im Prozeß verwendet. Die benötigte Salzsäure wird in  
 herkömmlicher Technologie aus dem bei der Chlor-Alkali-  
 Elektrolyse gewonnenen Chlorgas und Wasserstoff erzeugt.  
 Der dazu benötigte Wasserstoff wird von



außen in den Prozeß eingebracht und kann beispielsweise aus  
 der elektrolytischen Wasserzerlegung des gemäß Schritt a.  
 des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Prozeßwassers  
 25 gewonnen werden:  $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren als Gesamt-  
 prozeß ausgebildet, der in der folgenden Darstellung A ge-  
 zeigt ist.

# Produktion von hochreinem amorphem Silicium



## Kerntechnologien:

- HF/SiF<sub>4</sub>-Handling
- Wasser-Elektrolyse
- Chlor/Alkali-Elektrolyse
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion
- HCl-Gewinnung
- „Zement-Technologie“

DARSTELLUNG A

13

Durch diesen Prozeß wird zusammenfassend die technisch nicht verifizierte Reduktion des  $\text{SiO}_2$  mit Wasserstoff realisiert. Die  $\text{SiO}_2$ -Elektrolysen, die prozeßtechnisch (noch) nicht durchführbar sind, werden auf die großtechnisch ausgereifte Chlor-Alkali-Elektrolyse zurückgeführt. Dadurch wird (neben der katalytischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Darstellung) die für den Gesamtprozeß benötigte elektrische Energie zugeführt. Da der Down-Prozeß (Downs-Zelle: Stahlbehälter, Graphit-Anode, Eisenkathode, Spannung ca. 7 V, Stromausbeute ca. 90%, Reaktionstemperaturen ca. 600 - 800°C, 10 - 11 kWh pro kg Na) unter moderaten Bedingungen abläuft, können elektrische und chemische Energien ggf. auch photovoltaisch bzw. solarthermisch unter Nutzung erneuerbarer Energien zugeführt werden. Gleiches gilt für die vorlaufend erwähnte Wasserelektrolyse.

Der Gesamtprozeß läuft auch unter Verwendung von Kalium anstelle von Natrium (bei ca. Raumtemperatur bis 80°C zur  $\text{SiF}_4$ -Reduktion) ab. Jedoch ist Kalium teurer, und es muß ein weiterer Reaktionsschritt  $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$  in den Kreislauf eingeführt werden. Der Vorteil hier: Aus der Reaktion von Kochsalz mit  $\text{CaCO}_3$  läßt sich großtechnisch interessantes Soda als Nebenprodukt produzieren.  $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ . Ca-Chlorid wird in den Prozeß zurückgeführt.

Mit diesem Prozeß wird „solar-grade“, amorphes Siliciumpulver gewonnen, das zur Erzeugung von Siliciumnitrid und hochdisperser Kieselsäure Verwendung finden kann. Durch gezielte Kristallisation wird Halbleiter-Silicium zugänglich. Der Einsatz zur Müller-Rochow-Synthese ist vorteilhaft.

41

14

Selbstverständlich kann dieses so produzierte Silicium auch als „Energieträger und Energiespeicher“ eingesetzt werden.

- Der erfindungsgemäße Gesamtprozeß hat den weiteren Vorteil,
- 5    daß man in den einzelnen Verfahrensstufen auf bekannte und bewährte Kerntechnologien zurückgreifen kann, nämlich:

HF/SiF<sub>4</sub>-Handling

Wasser-Elektrolyse

- 10   Chlor/Alkali-Elektrolyse

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion

HCl-Gewinnung

Zement-Technologie.

- 15   Insbesondere durch die Umsetzung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit CaCl<sub>2</sub> zu Kochsalz gelangt man zu der bewährten Chlor/Alkali-Elektrolyse.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.